

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-056390

(43)Date of publication of application : 03.03.1995

(51)Int.Cl. G03G 9/09

(21)Application number : 05-219109

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 10.08.1993

(72)Inventor : SUZUKI TOMOMI
KURAMOTO SHINICHI

(54) OIL-LESS COLOR TONER**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a color toner excellent in color reproducibility and also excellent in anti-offsetting property, winding resistance and fixability even in the case of oil-less fixation by mixing an emulsified polyester dispersion with an emulsion of a releasing agent, forming releasing agent-contg. resin particles and dyeing them with a dye.

CONSTITUTION: An emulsified polyester dispersion is mixed with an emulsion of a releasing agent and releasing agent-contg. resin particles are formed and dyed with a dye to obtain the objective oil-less color toner. Any of satd. and unsatd. polyester resins may be used as the polyester resin but satd. polyester resin consisting of dicarboxylic acid and glycol is preferably used. The dye is preferably an oil-soluble solvent, disperse or vat dye and the pref. content of the dye is 0.2-15.0wt.% of the amt. of the resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.01.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3326703

[Date of registration] 12.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-02987

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 21.02.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-56390

(43) 公開日 平成7年(1995)3月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/09			G 0 3 G 9/ 08	3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平5-219109	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成5年(1993)8月10日	(72) 発明者	鈴木 智美 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	倉本 信一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 オイルレスカラートナー

(57) 【要約】

【構成】 乳化ポリエステル分散液に離型剤エマルジョンを混合し造粒操作を施した離型剤内包樹脂粒子を、染料で染着したオイルレスカラートナー。

【効果】 本発明のトナーは色再現性に優れ、オイルレス定着においても耐オフセット性、耐巻き付き性、定着性がともに優れたものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 乳化ポリエステル分散液に離型剤エマルジョンを混合し、造粒操作を施した、離型剤内包樹脂粒子を、染料で染着したことを特徴とするオイルレスカラートナー。

【請求項 2】 離型剤のエマルジョンがポリオレフィンエマルジョンであることを特徴とする請求項 1 のオイルレスカラートナー。

【請求項 3】 離型剤のエマルジョンがエステルワックスエマルジョンであることを特徴とする請求項 1 のオイルレスカラートナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真方式の複写機、レーザープリンター、ファクシミリ等においてトナーとして用いられるカラートナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 乾式電子写真法では感光体に常法により静電潜像を形成し、乾式トナーで現像後トナー画像をコピー用紙上に転写し、ついで熱定着（通常、熱ローラー定着）してコピー画像を得ている。この方法で用いられる乾式トナーは周知のように結着樹脂及び着色剤を主成分とし、これに必要あれば帯電制御剤、オフセット防止剤、クリーニング性向上剤、流動性向上剤等の添加物を含有させたものである。カラー画像を形成するために用いられるカラートナーにおいては、一般にプロセスカラーと呼ばれる所定の色調、すなわちイエロー、マゼンタ、シアン、なる減法混色の三原色に着色されたトナーが用いられる。

【0003】 着色に用いられる色材としては、ニトロ系、アゾ系、スチルベンアゾ系、ジフェルメタン系、トリフェニルメタン系、メチン系、チアゾール系、アントラキノ系、インダミン系、アジン系、オキサジン系、チアジン系、硫化染料系、インジゴイド系、フタロシアニン系等の有機系染料あるいは顔料、または、無機顔料、または酸性染料の金属塩、塩基性染料とりん酸、モリブデン酸、タングステン酸等との塩等に代表されるレキ顔料等が知られている。

【0004】 従来、電子写真の現像剤に用いられるトナーとしては、熱可塑性樹脂に着色剤、荷電制御剤、流動性改良剤、粉碎補助剤、等のトナー用原材料をミキサー等で混合し、これを 2 本ロール、3 本ロール、ニーダー等で加熱熔融混練を行ない、ついで混練物を圧延冷却し、これをミキサー、パルペライザー、ハンマーミル等で粗粉碎し、更にエアージェットミル等で微粉碎し、更に風力分級を加えトナー粒子を得るいわゆる混練粉碎法が用いられてきた。

【0005】 このような方法は、熔融混練及び粉碎するために多大のエネルギーを必要とするばかりでなく、製造されたトナーは必然的に多くの欠点を有している。特

2

に、熔融混練工程と粉碎工程に望ましい樹脂を用いた場合については、例えば溶融しやすい樹脂を用いた場合には、トナー保存時の凝集（ブロッキング）や、感光体上のトナーフィルミングによるカブリ等を招来せしめ、また粉碎しやすい樹脂を用いた場合には、現像機中で粉碎されて微細なトナーになり、画像カブリや機内汚れを招来する。また、粉碎されたトナー表面には、樹脂中に分散されていた着色剤が現れることにより、高湿度状態での摩擦帯電量の減少とか現像機中での着色剤も脱落が起こり、これがキャリア表面の汚染とか感光体表面の汚染等の好ましくない現象を招来する。

【0006】 また、これら混練粉碎法による電子写真用トナーを着色する方法としては、樹脂に色材を混合し、溶融混練した後に粉碎する方法、もしくは、粉碎した樹脂粉末に染色する方法がある。

【0007】 ところで、樹脂と色材を粉碎前にあらかじめ混練する場合にはその色材は樹脂との混練時の高温に耐える必要がある。混練の際の温度は場合によっては 200℃以上に達し、多くの染料は変色してしまうため、使用可能な色材は顔料に限られる。粉碎した樹脂粉末を染色するためには、乾燥状態の粉末を湿潤させ、水系媒体に分散せしめる必要がある。すなわち、トナーに必要な濃度にまで樹脂を染色するためには樹脂のガラス転移温度以上の領域において染色する必要があるが、多くの場合、樹脂粒子はガラス転移温度以上では可塑化しており、樹脂粒子どうしが接触することにより凝集し、大きな塊となる。これを防止するにはホモミキサーのごとき激しい攪拌を必要とするが、工業的なスケールにおいてこれを実施することは困難である。得られた「染色された樹脂の塊」を再度粉碎することは、コスト面を考慮した場合に「トナーの工業的な生産方法」とはなり得ない。

【0008】 以上の理由により、電子写真用トナーを着色するための色材としてはもっぱら「顔料」が用いられ、「染料」を用いるケースは極めて少ない。カラートナーは、色の再現性、光沢、透明性が要求されるため、溶融時粘性体に近い挙動をとる樹脂をシリコンオイル塗布タイプの定着器で定着するのが一般的である。しかし、臭気がある、シリコンオイルが定着画像に残る、シリコンオイル供給が必要等の問題がある。そこで、特開平 3-179458 号、特開平 3-179459 号、特開平 3-185457 号、特開平 3-185460 号、特開平 3-185461 号のような離型剤を内包し、顔料を分散したオイルレスカラートナーが提案されている。

【0009】 しかし、着色剤は一般に離型剤となじみやすいため、トナー中に着色剤とともに離型剤が微細に分散されるようになり、その結果、トナーの熱ローラー定着時においては、トナー粒子の表面から離型剤のしみ出しが不十分となり、耐オフセット性及び耐巻き付き性が低

50

3

下する問題がある。また、安定した定着性を得るためには、樹脂に適正な粘弾性を付与する必要があるが、その弾性成分があるためトナー層表面が平滑にできず、透明性が不足するという問題もあった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】現状のカラートナーは以上述べてきたような多くの問題点を回避できる数少ない選択枝から選ばれた有機系顔料を着色剤として用いている。しかしながら、これらについても、全く問題が無いわけではない。顔料による着色では、色材は単にトナーの結着樹脂に分散しているのみであるため透明性に劣る。そのため複数の色を重ねた場合の色再現性が不十分であり、中間色の再現域が狭くなってしまう。また透明性の影響は、特にオーバーヘッドプロジェクタ用の透明シート上に画像を形成した場合に顕著に現れる。すなわちトナー層の透明性が劣るために投影された画像は薄暗く濁った色調となり、中間色ばかりか、原色の再現さえも阻害されてしまう。これらは、顔料による着色に特有の問題であり、顔料を使用する限り、その解決は困難である。本発明は、カラートナーとしての色再現性に優れ、オイルレス定着においても耐オフセット性、耐巻き付き性、定着性がともに優れたカラートナーを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、乳化ポリエステル分散液に離型剤エマルジョンを混合し造粒操作を施した離型剤内包樹脂粒子を、染料で染色したことを特徴とするオイルレスカラートナーが提供される。

【0012】本発明におけるポリエステル系樹脂としては飽和ポリエステル系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂のいずれも用いることができる。本発明におけるポリエステル樹脂として好ましいのは主として、ジカルボン酸樹脂とグリコール成分とからなる飽和ポリエステルである。

【0013】ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1, 5-ナフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸等の芳香族オキシカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、等の不飽和脂肪族、及び脂肪族ジカルボン酸等を用いることができる。酸成分としては必要によりトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等のトリ及びテトラカルボン酸を少量含んでも良い。

【0014】グリコール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチル

4

グリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチルー1, 3-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、スピログリコール、1, 4-フェニレングリコール、1, 4-フェニレングリコールのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物等を用いることができる。

【0015】これらの他、必要により、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエルスリトール等のトリオール及びテトラオールを少量含んでも良い。また、ポリエステルポリオールとして、ε-カプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られる、ラクトン系ポリエステルポリオール類を含んでも良い。

【0016】ポリエステル系樹脂の内、特に染料着色が行われる場合には、酸成分としてテレフタル酸とイソフタル酸を80mol%以上含むポリエステル系樹脂を用いることが好ましい。また、凝集時の安定性のためにイオン性の5-ナトリウムスルホイソフタル酸を用いることが好ましい。

【0017】本発明における樹脂のガラス転移点は40℃以上であることが好ましく更には50℃以上、また更には60℃以上であることが好ましい。ガラス転移点がこれより低い場合には、取扱中あるいは保存中に凝集する傾向が見られ、保存安定性の問題を生ずる場合がある。本発明により得られる樹脂粒子をトナーに用いる場合には、樹脂の軟化点は80～150℃の範囲であることが好ましい。樹脂の軟化点は80～150℃の範囲であることが好ましい。樹脂の軟化温度をこれより低く抑えたトナーにおいては、取扱中あるいは保存中に置いて、流動性が大きく悪化する場合がある。軟化点がこれより高い場合には定着性に支障をきたす。また定着ロールを高温に加熱する必要が生じるために、定着ロールの材質、ならびに複写される基材の材質が制限される。

【0018】離型剤としては、例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン、例えばマレイン酸エチルエステル、マレイン酸ブチルエステル、ステアリン酸メチルエステル、ステアリン酸ブチルエステル、パルミチン酸セチルエステル、モンタン酸エチレングリコールエステル等の脂肪酸エステルまたはその部分ケン化物、例えば天然パラフィン、マイクロワックス、合成パラフィン等のパラフィンワックス、例えばステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、ラウリル酸アミド、ベヘニン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等のアミド系ワック

5

ス、カルナウバワックス等を用いることができる。離型剤はいったん乳化させ、後述する乳化ポリエステル分散液と混合する。樹脂粒子と同時に凝集させ、凝集粒子中に離型剤を内包させる。

【0019】本発明において用いられる染料は、特に限定されないが、好ましいものとして、カラーインデックスにおいて、ソルベント系、ディスパーズ系、ヴァット系に分類される染料を用いることができる。これらは油性染料に分類される物であり、特に繊維製品の染料用分散染料として市販されている形態の染料を直接用いても良く、またそのような形態で入手できないものは、染料の原体（コンクケーキ）、分散剤、水系媒体とをボールミル、サンドミル、シェーカー等により混合し、染料のコンクケーキを更に微粉砕分散させた形態のものを用いることができる。

【0020】本発明においては好ましく用いられるものは主としてアントラキノン系、メチン系、キノリン系、キノフタロン系、アゾ系に分類されるものである。該染料の樹脂に対する含有量は、特に限定されるものではないが、概ね0.2～15.0、好ましくは0.5～10.0、さらに好ましくは1.5～6.0重量%程度である。造粒操作の後、遠心脱水機等を用いて脱水し、好ましくは更に温水で2～3回洗浄する。ここで、洗浄することは、粒子に付着した乳化剤を完全に除くうえで好ましく、これにより、上記造粒と共に、帯電制御剤及び耐ブロッキング性を改善することができる。洗浄は、40～60℃の温水で行うのが好ましい。得られた粒子は好ましくは30～40℃の温風乾燥機等で乾燥し、重合体粒子を得ることができる。この重合体粒子は、例えば、乳化重合体微粒子が約 $10^3 \sim 10^9$ 個凝集した不定形状のものである。

【0021】次に得られた重合体粒子からトナー粒子を製造する方法について述べる。本発明において、実際に染色を行う場合、離型剤内包樹脂粒子の含有量を20重量%を越えるように調整しておくことが望ましい。この範囲に満たない含有量においては、染料の樹脂粒子への移行が効率良く行われず、また着色樹脂粒子の生産性が落ち、経済的に着色樹脂粒子を得ることが困難になる。着色温度としては、好ましくは樹脂のガラス転移温度より高い温度、さらには20℃以上、さらには40℃以

ジメチルテレフタレート
ジメチルイソフタレート
エチレングリコール
ネオペンチルグリコール
酢酸亜鉛

を仕込み120～230℃で120分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、

5-ナトリウムスルホイソフタル酸

を加え、220～230℃で60分間反応を続け、更に250℃まで昇温した後、系の圧力1～10mmHgとして60分間反応を続けた結果、共重合ポリエステル分

6

上、またさらには40℃を越える高い温度にて染色することが好ましい。

【0022】本発明のトナーにおいて帯電制御剤を使用しても良い。帯電制御剤としては、スピロンブラックTRH、スピロンブラックTPH（いずれも保土ケ谷化学工業（株）製）等のアゾ染料、p-フルオロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、2,4-ジ-tert-ブチルサリチル酸等の芳香族誘導体、ジブチル-スズオキシド、ジオクチル-スズオキシド等のスズ化合物等を挙げることができる。

【0023】更に、流動性向上剤、クリーニング性向上剤等を必要に応じて用いることができる。これらの含有量としては本発明のトナーに対して各々好ましくは0～3重量%になるように使用される。流動性向上剤には、シラン、チタン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及びマグネシウムの酸化物もしくは前記酸化物をチタンカップリング剤で疎水化処理したものがあり、クリーニング性向上剤には、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム及びラウリル酸マグネシウムの如き高級脂肪酸の金属塩あるいはペンタエリスリトールペンゾエートの如き芳香族酸エステルがある。

【0024】重合体粒子と添加剤は、小型攪拌機で攪拌する等の手段を用いて混合され、これにより、重合体粒子の表面に、添加剤が付着した状態とする。この攪拌時間、回転数は、トナー成分の配合種類、量によって異なり、適宜選択される。得られた粒子はそのままトナーとして使用できる。

【0025】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらになんら限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の樹脂の物性は以下の方法により測定した。

融点、ガラス転移点：示差走査型熱量計（島津製作所製）により、温速度10℃/分にて測定した。

軟化点：JIS K2351に従って測定した。

数平均分子量（蒸気圧法）：分子量測定装置（日立製作所製）により測定した。

【0026】実施例1

「ポリエステル樹脂の合成」温度計、攪拌機を備えたオートクレープ中に、

94重量部
95重量部
89重量部
80重量部 及び
0.1重量部

ル交換反応を行った。次いで、

8.4重量部

散液を得た。得られた共重合ポリエステル分散液の分子量は2700、ガラス転移温度は57℃であった。

「重合体粒子の製造」上記乳化ポリエステル分散液11

7

にポリプロピレンワックスエマルジョン（固形分30%）を30ml加えたものを40℃に加熱したMgSO₄・2%水溶液2lに十分攪拌しながら約30分間で滴下し造粒操作を行った。さらに30分間この温度で保温し、常温まで冷却した。

「染色」得られた離型剤内包ポリエステル樹脂粒子の水系分散体を100g及びC. I. ディスパーズ・イエロー64（スミカロン・イエローSE-3GL conc. [住友化学（株）製]）3gをステンレスポットに仕込み、常温から3℃/分の昇温速度にて130℃まで昇温し、130℃にて60分間保持した後、常温まで冷却した。得られた染色粒子を濾過、洗浄し、スプレードライヤーにて乾燥し、イエローに染色された樹脂粒子を得た。以下、マゼンタとしてC. I. ディスパーズ・レッド92（スミカロン・ブリリアント・レッドS-BLF [住友化学（株）製]）、シアンとしてC. I. ディスパーズ・ブルー60（スミカロン・ターコイズ・ブルーS-GL [住友化学（株）製]）を用いて同様にマゼン

ジメチルテレフタレート
ジメチルイソフタレート
エチレングリコール
ネオペンチルグリコール
酢酸亜鉛

を仕込み120～230℃で120分間加熱してエステル5-ナトリウムスルホイソフタル酸

を加え、220～230℃で60分間反応を続け、更に250℃まで昇温した後、系の圧力1～10mmHgとして60分間反応を続けた結果、共重合ポリエステル分散液を得た。得られた共重合ポリエステル分散液の分子量は2700、ガラス転移温度は57℃であった

「重合体粒子の製造」上記乳化ポリエステル分散液1lにカルナウバワックスエマルジョン（固形分30%）を30ml加えたものを40℃に加熱したMgSO₄・2%水溶液2lに十分攪拌しながら約30分間で滴下し造粒操作を行った。さらに30分間この温度で保温し、常温まで冷却した。

「染色」得られた離型剤内包ポリエステル樹脂粒子の水系分散体を100g、C. I. ディスパーズ・イエロー64（スミカロン・イエローSE-3GL conc. [住友化学（株）製]）3gをステンレスポットに仕込み、常温から3℃/分の昇温速度にて130℃まで昇温し、130℃にて60分間保持した後、常温まで冷却した。得られた染色粒子を濾過、洗浄し、スプレードライヤーにて乾燥し、イエローに染色された樹脂粒子を得た。以下、マゼンタとしてC. I. ディスパーズ・レッド92（スミカロン・ブリリアント・レッドS-BLF

ジメチルテレフタレート
ジメチルイソフタレート
エチレングリコール
ネオペンチルグリコール

8

タ、シアンに染色された樹脂粒子を得た。得られた染色樹脂粒子100gに対し、シリカを1g混合し、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーを得た。得られたイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー5gに、シリコンコートしたフェライトビーズ100gを混合し、二成分現像剤とした。この現像剤をARTAGE 8000 REALAの、定着部をオイルレスに変更した改良機を用いて評価したところ、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーともに25%前後の光沢度を有し、鮮明な画像が得られ、オフセット現象も見られなかった。また、この現像剤を用い、同様にオーバーヘッドプロジェクタ用の透明フィルム上に複写を行った。得られた複写物は分光透過特性に優れ、オーバーヘッドプロジェクタによりスクリーン上に投影された画像は濁りの無い鮮明な色調を示した。

【0027】実施例2

「ポリエステル樹脂の合成」温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

94重量部
95重量部
89重量部
80重量部 及び
0.1重量部

ル交換反応を行った。次いで、

8.4重量部

「住友化学（株）製」）、シアンとしてC. I. ディスパーズ・ブルー60（スミカロン・ターコイズ・ブルーS-GL [住友化学（株）製]）を用いて同様にマゼンタ、シアンに染色された樹脂粒子を得た。得られた染色樹脂粒子100gに対し、シリカを1g混合し、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーを得た。得られたイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー5gに、シリコンコートしたフェライトビーズ100gを混合し、二成分現像剤とした。この現像剤をARTAGE 8000 REALAの、定着部をオイルレスに変更した改良機を用いて評価したところ、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーともに32%前後の光沢度を有し、鮮明な画像が得られ、オフセット現象も見られなかった。また、この現像剤を用い、同様にオーバーヘッドプロジェクタ用の透明フィルム上に複写を行った。得られた複写物は分光透過特性に優れ、オーバーヘッドプロジェクタによりスクリーン上に投影された画像は濁りの無い鮮明な色調を示した。

【0028】実施例3

「ポリエステル樹脂の合成」温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

94重量部
95重量部
89重量部
80重量部 及び

9

酢酸亜鉛

を仕込み120～230℃で120分間加熱してエステ

5-ナトリウムスルホイソフタル酸

を加え、220～230℃で60分間反応を続け、更に250℃まで昇温した後、系の圧力1～10mmHgとして60分間反応を続けた結果、共重合ポリエステル分散液を得た。得られた共重合ポリエステル分散液の分子量は2700、ガラス転移温度は57℃であった

「重合体粒子の製造」上記乳化ポリエステル分散液1lにWAX 230（日光ケミカル製）を30ml加えたものを40℃に加熱したMgSO₄・2%水溶液2lに十分攪拌しながら約30分間で滴下し造粒操作を行った。さらに30分間この温度で保温し、常温まで冷却した。

「染色」得られた離型剤内包ポリエステル樹脂粒子の水系分散体を100g、C. I. ディスパーズ・イエロー64（スミカロン・イエローSE-3GL conc.

〔住友化学（株）製〕）3gをステンレスポットに仕込み、常温から3℃/分の昇温速度にて130℃まで昇温し、130℃にて60分間保持した後、常温まで冷却した。得られた染色粒子を濾過、洗浄し、スプレードライヤーにて乾燥し、イエローに染色された樹脂粒子を得た。以下、マゼンタとしてC. I. ディスパーズ・レッド92（スミカロン・プリリアント・レッドS-BLF〔住友化学（株）製〕）、シアンとしてC. I. ディス

ジメチルテレフタレート

ジメチルイソフタレート

エチレングリコール

ネオペンチルグリコール

酢酸亜鉛

を仕込み120～230℃で120分間加熱してエステ

5-ナトリウムスルホイソフタル酸

を加え、220～230℃で60分間反応を続け、更に250℃まで昇温した後、系の圧力1～10mmHgとして60分間反応を続けた結果、共重合ポリエステル分散液を得た。得られた共重合ポリエステル分散液の分子量は2700、ガラス転移温度は57℃であった

「重合体粒子の製造」上記乳化ポリエステル分散液1lにエチレンプロピレン共重合体エマルジョン（固形分30%）を30ml加えたものを40℃に加熱したMgSO₄・2%水溶液2lに十分攪拌しながら約30分間で滴下し造粒操作を行った。さらに30分間この温度で保温し、常温まで冷却した。

「染色」得られた離型剤内包ポリエステル樹脂粒子の水系分散体を100g、C. I. ディスパーズ・イエロー64（スミカロン・イエローSE-3GL conc.

〔住友化学（株）製〕）3gをステンレスポットに仕込み、常温から3℃/分の昇温速度にて130℃まで昇温し、130℃にて60分間保持した後、常温まで冷却した。得られた染色粒子を濾過、洗浄し、スプレードライ

10

0. 1重量部

ル交換反応を行った。次いで、

8. 4重量部

パーズ・ブルー60（スミカロン・ターコイズ・ブルーS-GL〔住友化学（株）製〕）を用いて同様にマゼンタ、シアンに染色された樹脂粒子を得た。得られた染色樹脂粒子100gに対し、シリカを1g混合し、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーを得た。得られたイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー5gに、シリコンコートしたフェライトビーズ100gを混合し、二成分現像剤とした。この現像剤をARTAG E8000 REALAの、定着部をオイルレスに変更した改良機を用いて評価したところ、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーともに25%前後の光沢度を有し、鮮明な画像が得られ、オフセット現象も見られなかったが、画像の分離爪によるトナー剥がれが生じた。また、この現像剤を用い、同様にオーバーヘッドプロジェクタ用の透明フィルム上に複写を行った。得られた複写物は分光透過特性に優れ、オーバーヘッドプロジェクタによりスクリーン上に投影された画像は濁りの無い鮮明な色調を示した。

【0029】実施例4

「ポリエステル樹脂の合成」温度計、攪拌機を備えたオートクレープ中に、

94重量部

95重量部

89重量部

80重量部 及び

0. 1重量部

ル交換反応を行った。次いで、

8. 4重量部

ヤーにて乾燥し、イエローに染色された樹脂粒子を得た。以下、マゼンタとしてC. I. ディスパーズ・レッド92（スミカロン・プリリアント・レッドS-BLF〔住友化学（株）製〕）、シアンとしてC. I. ディスパーズ・ブルー60（スミカロン・ターコイズ・ブルーS-GL〔住友化学（株）製〕）を用いて同様にマゼンタ、シアンに染色された樹脂粒子を得た。得られた染色樹脂粒子100gに対し、シリカを1g混合し、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーを得た。得られたイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー5gに、シリコンコートしたフェライトビーズ100gを混合し、二成分現像剤とした。この現像剤をARTAG E8000 REALAの、定着部をオイルレスに変更した改良機を用いて評価したところ、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーともに36%前後の光沢度を有し、鮮明な画像が得られ、オフセット現象も見られなかった。また、この現像剤を用い、同様にオーバーヘッドプロジェクタ用の透明フィルム上に複写を行っ

11

た。得られた複写物は分光透過特性に優れ、オーバーヘッドプロジェクタによりスクリーン上に投影された画像は濁りの無い鮮明な色調を示した。

ジメチルテレフタレート
ジメチルイソフタレート
エチレングリコール
ネオペンチルグリコール
酢酸亜鉛

を仕込み 120～230℃で 120 分間加熱してエステル 5-ナトリウムスルホイソフタル酸

を加え、220～230℃で 60 分間反応を続け、更に 250℃まで昇温した後、系の圧力 1～10 mmHg とし、60 分間反応を続けた結果、共重合ポリエステル分散液を得た。得られた共重合ポリエステル分散液の分子量は 2700、ガラス転移温度は 57℃であった。

「重合体粒子の製造」上記乳化ポリエステル分散液 1 l にホホバワックスのエマルジョン（固形分 30%）を 30 ml 加えたものを 40℃に加熱した MgSO₄・2%水溶液 2 l に十分攪拌しながら約 30 分間で滴下し造粒操作を行った。さらに 30 分間この温度で保温し、常温まで冷却した。

「染色」得られた離型剤内包ポリエステル樹脂粒子の水系分散体を 100 g、C. I. ディスパーズ・イエロー 64（スミカロン・イエロー SE-3 GL Conc.

〔住友化学（株）製〕）3 g をステンレスポットに仕込み、常温から 3℃/分の昇温速度にて 130℃まで昇温し、130℃にて 60 分間保持した後、常温まで冷却した。得られた染色粒子を濾過、洗浄し、スプレードライヤーにて乾燥し、イエローに染色された樹脂粒子を得た。以下、マゼンタとして C. I. ディスパーズ・レッド 92（スミカロン・ブリリアント・レッド S-BLF〔住友化学（株）製〕）、シアンとして C. I. ディス

イエロートナー処方

乳化ポリエステル重合物を洗浄、乾燥して得られた樹脂	100部
黄色顔料（東洋インキ製造社製リオノールイエロー FGN-T）	5部
三洋化成製ビスコール 660 P	2部
保土ケ谷化学工業社製 E-81	1部

マゼンタトナー処方

乳化ポリエステル重合物を洗浄、乾燥して得られた樹脂	100部
赤色顔料（東洋インキ製造社製リオノゲンマゼンタ R）	5部
三洋化成製ビスコール 660 P	2部
保土ケ谷化学工業社製 E-81	1部

シアントナー処方

乳化ポリエステル重合物を洗浄、乾燥して得られた樹脂	100部
青色顔料（東洋インキ製造社製リオノールブルー FG-7351）	5部

上記各トナー処方を混練、粉碎した。得られた各粉体 100 部当り、疎水性シリカ微粉末を 1 部混合し、イエロートナー、マゼンタトナー、及びシアントナーとした。次にシリコーン樹脂被覆フェライトキャリア粒子 100 部に対して、上記各トナー成分を 5 部混合して各二成分

12

【0030】実施例 5

「ポリエステル樹脂の合成」温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

94重量部
95重量部
89重量部
80重量部 及び
0.1重量部

ル交換反応を行った。次いで、

8.4重量部

パーズ・ブルー 60（スミカロン・ターコイズ・ブルー S-GL〔住友化学（株）製〕）を用いて同様にマゼンタ、シアンに染色された樹脂粒子を得た。得られた染色樹脂粒子 100 g に対し、シリカを 1 g 混合し、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーを得た。得られたイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー 5 g に、シリコンコートしたフェライトビーズ 100 g を混合し、二成分現像剤とした。この現像剤を ARTAGE 8000 REALA の、定着部をオイルレスに変更した改良機を用いて評価したところ、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーともに 30% 前後の光沢度を有し、鮮明な画像が得られ、オフセット現象も見られなかった。また、この現像剤を用い、同様にオーバーヘッドプロジェクタ用の透明フィルム上に複写を行った。得られた複写物は分光透過特性に優れ、オーバーヘッドプロジェクタによりスクリーン上に投影された画像は濁りの無い鮮明な色調を示した。

【0031】比較例

下記各カラートナー処方の混合物を熟ロールミル熔融混練し、冷却後、ハンマーミルで粗粉碎後、エアージェット粉碎機で微粉碎し得られた微粉末を 5～15 μm の粒径に分級して各色トナーを作った。

現像剤を調製した。この現像剤を市販複写機（（株）リコー製 ARTAGE 8000 REARA）の定着部にオイル供給せずに画像出し試験をしたところ、各色トナーとも 30% 前後の光沢度を有し、オフセット現象は発生しなかった。しかし透明フィルム上に各色トナー画像を形成し、

13

オーバーヘッドプロジェクターにより投影したところ、
黒ぼい投影画像しか得られなかった。

【0032】

14

【発明の効果】本発明のトナーは色再現性に優れ、オイルレス定着においても耐オフセット性、耐巻き付き性、定着性がともに優れたものである。